

7. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77, вып. 3. С. 242-269.
8. Khlebtsov N.G., Dykman L.A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles // Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer. 2010. 111. P. 1-35. doi: 10.1016/j.jqsrt.2009.09.012
9. Bozanic D.K., Djokovic V., Blanus J., Nair P.S., Georges M.K., Radhakrishnan T. Preparation and properties of nano-sized Ag and Ag₂S particles in biopolymer matrix // Eur.Phys.J. E. 2007. 22. P. 51-59. doi: 10.1140/epje/e2007-00008-y
10. Ortega-Arroyo L. San Martine-Martinez E, Aguilar-Mendez M. A., Cruz-Orea A., Hernandez-Perez I., Glorieux C. Green synthesis method of silver nanoparticles using starch as capping agent applied the methodology of surface response // Starch. 2013. 65. P. 814-821. doi: 10.1002/star.201200255
11. Valencia G.A., de Oliveira Vercik L.C., Ferrari R., Vercik A. Synthesis and characterization of silver nanoparticles using water-soluble starch and its antibacterial activity on Staphylococcus aureus // Starch. 2013. 65. P. 931-937. doi: 10.1002/star.201200252
12. Khachatryan K., Khachatryan G., Fiedorowicz M. Silver and gold nanoparticles embedded in Potato starch gel films // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2016. 4. P. 22 -31.
13. Balavandy S.K., Shameli K., Abidin Z.Z. Rapid and green synthesis of silver nanoparticles via sodium alginate media // Int.J.Electrochem.Sci. 2015. 10. P. 486-497.
14. Shukla M.K., Singh R.P., Reddy C.R.K., Jha B. Synthesis and characterization of agar-based silver nanoparticles and nanocomposite film with antibacterial applications // Bioresource Technology. 2012. 107, P. 295-300.
15. Vinod V.T.P., Saravanan P., Sreedhar B., Keerthi Devi D., Sashidhar R.B. A facile synthesis and characterization of Ag, Au and Pt nanoparticles using a natural hydrocolloid Gum Kondagogu (Cochlospermum gossypium) // Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces. 2011. 83. P. 291-298.
16. Venkatesham M., Ayodhya D., Madhusudhan A., Kumari A.S., Veerabhadram G., Mangatayaru K.G. A novel green synthesis of silver nanoparticles using Gum Karaya: characterization, Antimicrobial and catalytic activity studies // J. Clust Sci. 2014. 25. P. 409-422. doi: 10.1007/s10876-013-0620-1

Сведения об авторах

Жмурова Анна Валерьевна, аспирант кафедры «Физика, механика и приборостроение», магистр техники и технологии, Иркутский государственный университет путей сообщения, Россия, 664074 г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15, 89500811090, 2zhannazh2@gmail.com

Зеленков Лев Евгеньевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории неперехватных гетероатомных соединений Иркутского института химии им А.Е. Фаворского, Россия, 670033 г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

Илларионов Анатолий Ильич, д.ф.-м.н., профессор кафедры «Физика, механика и приборостроение», Иркутский государственный университет путей сообщения, Россия, 664074 г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15; профессор кафедры «Физика», Иркутский национальный исследовательский университет, 664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

УДК 669.1'24'295:539.89:543.429.3

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-185-189

Аномальные диффузионные превращения в сталях в процессе наноструктурирования при холодной деформации

В. В. Сагарадзе, В. А. Шабашов, Н. В. Катаева, К. А. Козлов, А. Р. Кузнецов¹

¹Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН
620990, Россия, г.Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, tel.: +7(343)3744214,
e-mail: vsagaradze@imp.uran.ru

Аннотация

Экспериментально обнаружено аномальное деформационно-индуцированное растворение интерметаллидов типа Ni₃Al в матрице аустенитных сплавов Fe-Ni-Al при криогенных температурах (до 77 К) в процессе сдвига под высоким давлением. Наблюдаемое явление объяснено миграцией деформационно-индуцированных междоузельных атомов из частицы в матрицу в поле напряжения движущихся дислокаций

Ключевые слова: Fe-Ni-Al сплав, наноструктурирование, интерметаллиды, деформационное растворение, криогенные температуры, точечные дефекты, мёссбауэровская спектроскопия

Anomalous Diffusion Transformations in Steels during Nanostructuring Process under Cold Deformation

V. V. Sagaradze, V. A. Shabashov, N. V. Kataeva, K. A. Kozlov, A. R. Kuznetsov¹

¹Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
620990, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya Str., 18, +7(343)3744214,
e-mail: vsagaradze@imp.uran.ru

Abstract

An anomalous deformation-induced dissolution of the intermetallics Ni₃Al in the matrix of austenitic Fe-Ni-Al alloys has been revealed in experiment at cryogenic temperatures (down to 77 K) under high pressure torsion. The observed phenomenon is explained as the result of migration of deformation-stipulated interstitial atoms from a particle into the matrix in the stress field of moving dislocations.

Keywords: Fe-Ni-Al alloy, intermetallics, nanostructuring, dissolution under deformation, cryogenic temperatures, point defects, Mössbauer spectroscopy

Введение

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию деформационного наноструктурирования сплавов [1]. При изучении процессов низкотемпературного деформационного наноструктурирования была показана возможность развития аномальных диффузионных процессов в сплавах на основе железа, которые коренным образом могут изменять физико-механические свойства (прочность, износостойкость, структурную стабильность, магнитные характеристики и др.). В процессе холодной деформации при ~ 300 К. обнаружено атомное расслоение твердых растворов, растворение фаз внедрения (карбидов, нитридов, оксидов) и растворения фаз, состоящих из элементов замещения (интерметаллидов $\text{Ni}_3\text{Ti-Al}$, Zr , Si и др.) [2]. Неожиданным оказалось низкотемпературное атомное расслоение, а также диффузионное растворение интерметаллидов при 300 К, так как обычная вакансионная диффузия элементов, образующих твердые растворы замещения, при низких температурах в сплавах на основе железа запрещена. В представленной работе исследовано аномальное деформационно-индуцированное растворение интерметаллидов типа Ni_3Al в матрице аустенитного сплава Fe-Ni-Al при низкотемпературной деформации.

Материал и методы исследования.

Исследованию подвергали стареющий аустенитный сплав Fe-35.4 ат.% Ni – 9 ат.% Al (Fe-35.Ni – 9Al). Деформацию сдвигом под давление 8 ГПа при кручении образца в наковальнях Бриджмена на 0.5 оборота (истинная деформация $\varepsilon \sim 3.4$) проводили при 77, 293, 473 и 573 К на сплаве, состаренном при 873 К (3 ч). Измерение концентрации никеля C_{Ni} в Fe-Ni-Al матрице при растворении или выделении высоконикелевой γ' фазы Ni_3Al осуществляли преимущественно мёссбауэровским методом, который в данном случае дает существенно более точные результаты, чем электронная микроскопия или рентгенография. Мёссбауэровские спектры получали в геометрии на пропускание резонансного излучения с энергией 14.4 кЭв от источника $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$. Для концентрационного анализа использовали ранее полученную зависимость среднего поля $\langle H \rangle$ на ядре ^{57}Fe (при 293К) от содержания никеля: $C(\text{Ni}) = 29,6 + 0,3 \exp(\langle H \rangle / 80)$ в Fe-Ni сплавах, содержащих 29.5 – 43.5 ат.% Ni [3]. Фазовый и структурный анализ осуществляли методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ.

Экспериментальные результаты

В процессе старения при 873 К (3 ч) в сплаве Fe-36Ni-9Al образуются когерентные наночастицы γ' фазы Ni_3Al со средним размером ~ 2.5 нм (рис. 1а).

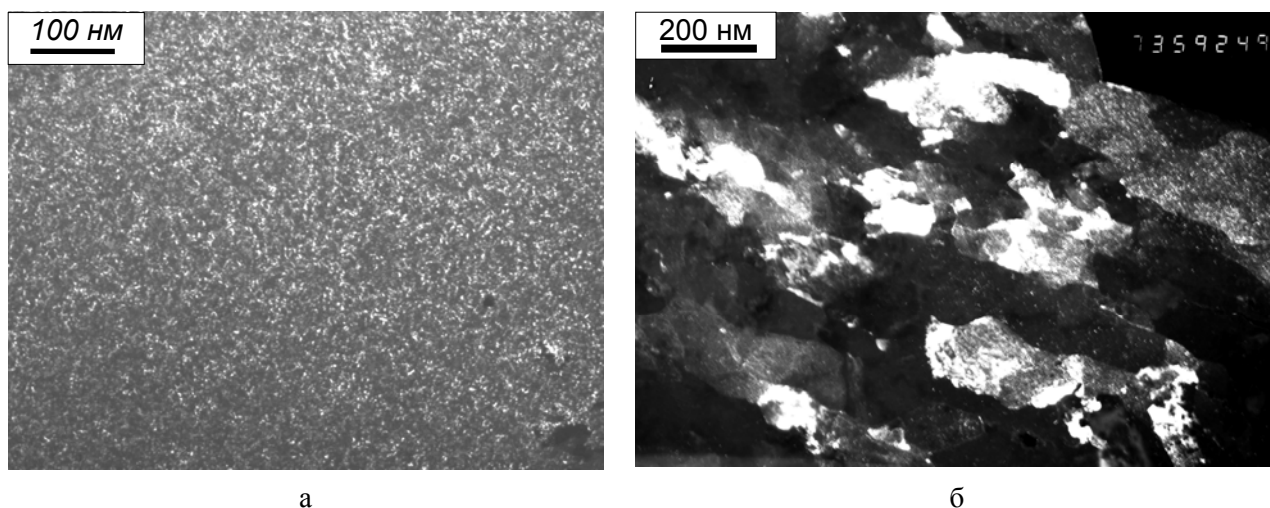


Рис.1. Темнопольные изображения (в матричных рефлексах) структуры сплава Fe-36Ni-9Al после старения при 873К, 3ч (а) и последующей деформации (б) при 300 К кручением на 0.5 оборота ($\varepsilon \sim 3.4$) со скоростью 0.3 об/мин под давлением 8 ГПа.

На рис. 2 представлены мессбауэровские спектры сплава Fe-36Ni-9Al после старения и деформации при температурах 77, 293, 473 и 573 К. Как следует из мессбауэровских измерений, в результате выделения фазы Ni_3Al при старении среднее эффективное поле $\langle H \rangle$ в аустенитной матрице снижается до 165 кЭ, что свидетельствует об уменьшении содержания никеля в аустените на 3.3 % (от 35.4 до 32.1 ат.%). После деформации сдвигом под давлением происходит интенсивное диспергирование структуры с образованием разориентированных зерен и субзерен размером 100-400 нм (рис. 1б). Деформация состаренного сплава сдвигом под давлением при температурах 293 и 77 К приводит к уве-

личению среднего эффективного поля $\langle H \rangle$ до 220 и 232 кЭ, что говорит об увеличении концентрации никеля в аустенитной матрице соответственно до 34,5 и 35,3 ат.% за счет растворения высоконикелевых частиц Ni_3Al . Напротив, деформация при температурах 473 и 573 К вызывает уменьшение содержания никеля в аустените (до 31,8 и 30,7 ат.%) за счет дополнительного выделения фазы Ni_3Al . Таким образом, наибольшее деформационное растворение интерметаллидов происходит при 77 К. При этом концентрация Ni в матрице повышается почти до максимально возможного уровня (35,3 ат.%). Можно полагать, что такое диффузионное превращение при 77 К происходит за счет миграции атомов Ni и Al из частиц Ni_3Al в матрицу вслед за пересекающими частицы дислокациями. Повышение температуры деформации до 473-573 К, напротив, существенно увеличивает подвижность точечных дефектов и активизирует альтернативный процесс выделения частиц Ni_3Al , усиленный деформационно-индуцированными вакансиями. Активно развивающееся деформационно-индуцированное старение при 573 К приводит к большому обеднению (на 1,4 ат.%) аустенитной матрицы по никелю (до 30,7 ат.%), чем высокотемпературное (873 К, 3ч) старение недеформированного образца

Обсуждение полученных результатов

Деформационное растворение частиц, содержащих элементы замещения (интерметаллиды) и элементы внедрения (карбиды, нитриды и др.), имеет различную природу. Перенос элементов внедрения, например углерода из карбида в матрицу, очевидно, происходит посредством образования углеродных атмосфер на дислокациях и их перемещения вместе с дислокациями. Диффузия углерода в сталях может происходить даже при отрицательных температурах (230 К) [4]. Деформационно-индуцированное растворение никельсодержащих интерметаллидов в сплавах железа при низких температурах за счет дрейфа атомов замещения (Ni, Ti, Fe и др.) в поле напряжения дислокаций не удастся объяснить с помощью разработанных теоретических представлений [5]. Так как энергия активации миграции этих атомов по вакансионному механизму составляет 0,8-1,0 эВ, то их диффузия при температурах 300 К и ниже не происходит. Однако, в процессе холодной деформации в полосе

скольжения по нескольким близко расположенным плоскостям движутся отдельные дислокации со ступеньками, что приводит к генерации вакансий и междоузлий. Междоузельные атомы (Ni, Al, Fe) с энергией активации миграции 0,1-0,2 эВ могут увлекаться полем напряжения дислокаций и диффузионным путем (при 300 К и ниже) перемещаться из частицы Ni_3Al в аустенитную матрицу. На стадии сильной холодной деформации, когда начинают разворачиваться нанозерна и деформационные фрагменты, скорость генерации междоузельных атомов и вакансий существенно возрастает, что способствует более интенсивному растворению интерметаллидов [2].

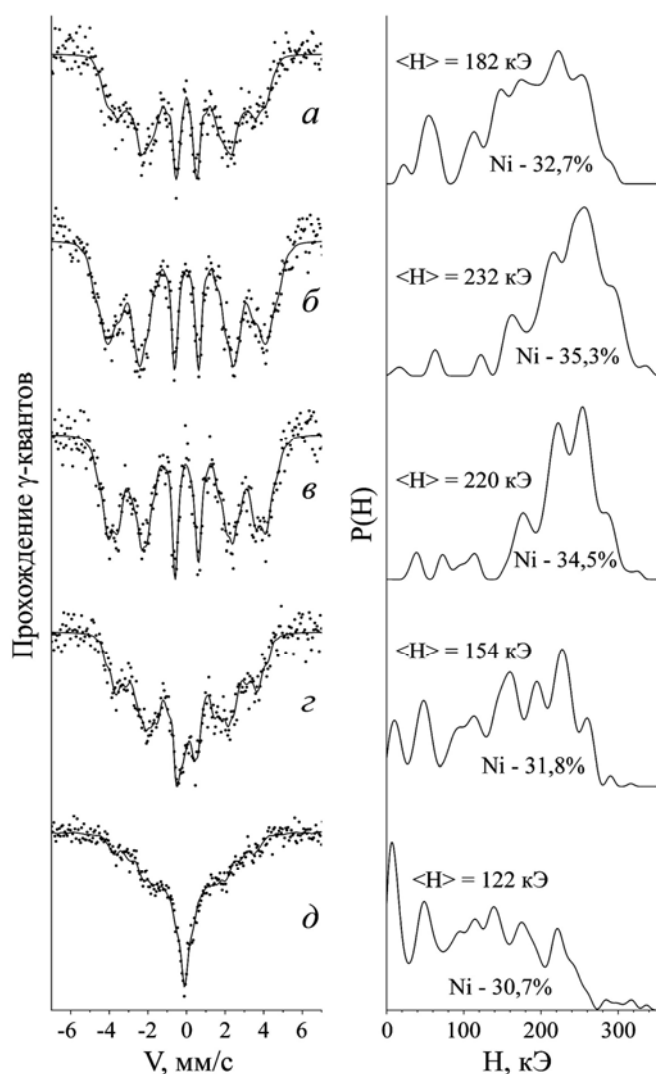


Рис 2. Мессбауэровские спектры и функции распределения $P(H)$ сплава Fe-36Ni-9Al в исходном состаренном при 873 К (3 ч) состоянии (а) и после деформации сдвигом под давлением ($P = 8$ ГПа, $n = 0,5$ об, $\omega = 0,3$ об/мин) при 77 (б), 293 (в), 473 (г) и 573 (д) К.

В работе [6] обсуждается механизм низкотемпературного деформационного растворения интерметаллидов в сплавах Fe-Ni-Ti с ГЦК-решеткой на основе модели Глейтера [5] о дрейфе примеси в упругом поле дислокации. Следуя [5,6], оценим, при каких темпера-

турах могут увлекаться движущимися дислокациями атомы Ni (с разной энергией миграции) из интерметаллида Ni₃Al в аустенитную матрицу. Используем, как и в работе [5], соотношение Эйнштейна для определения скорости дрейфа атомов v вдоль оси x , зависящей от температуры T и потенциала упругого взаимодействия U примесного атома с дислокацией:

$$v = [D/(kT)]\partial U/\partial x = [D/(kT)]4G\delta r_0^3 b/x^2,$$

где D – коэффициент диффузии ($D = D_0 \exp[-U_D/(kT)]$); k – постоянная Больцмана; U_D – энергия активации миграции; D_0 – предэкспоненциальный множитель; G – модуль сдвига; δ – относительная разность $(r_m - r_p)/r_m$ радиусов атомов матрицы r_m и примеси r_p ; r_0 – промежуточное значение между радиусами атомов матрицы и примеси (радиус атома примеси в матрице); b – вектор Бюргерса.

Расстояние x_1 , на которое атомы увлекаются дислокациями, оценим как $x_1 = vt$, где t – время нахождения дислокации возле атома примеси, $t = x_0/v_0$. Величина $x_0 \sim 2$ нм – расстояние, на которое действует упругое поле дислокации (оценено в [6], исходя из конкретной высокой плотности дислокаций в деформированном сплаве и сравнительно быстрого уменьшения поля дислокации ($\sim 1/x^2$)), а v_0 – скорость дислокации в матрице, которую принимаем, как и в [5], равной ~ 1 см/сек). При такой оценке величины дрейфа примеси x_1 подразумевается, что скорость примеси может быть меньше скорости дислокации, $v < v_0$.

Когда скорость миграции примеси достигает скорости дислокации, примесь имеет возможность перемещаться со скоростью дислокации на сравнительно большие расстояния, ограничиваемые влиянием дислокаций леса (например, на расстояние 1 нм). При рассмотрении дрейфа атомов примеси в поле дислокации были учтены три возможных значения энергии активации миграции примесного атома U_D (в эВ) при разных механизмах диффузии [16]: миграция краудииона ($U_D = 0.1$), междоузельной гантели ($U_D = 0.23$) и перемещение атомов по вакансионному механизму ($U_D = 1.0$). Рассчитанные значения величины дрейфа атомов примеси показали, что деформационно-индуцированный переход атомов частицы Ni₃Al (например, Ni) в междоузельное положение в виде краудииона позволяет им двигаться диффузионным путем (на ощутимое расстояние ~ 1 нм и больше) в поле напряжения дислокации при температуре 77 К. Диффузия гантельной пары вслед за дислокацией возможна приблизительно при 173 К и выше, а диффузия по вакансионному механизму может осуществляться только при сравнительно высоких температурах (723 К и выше).

В последнее время довольно интенсивно изучается движение краудиионов в металлах [7-9], в частности, методами компьютерного моделирования. Результаты работ свидетельствуют о возможности диффузионного движения краудиионов в металлах с малыми энергиями активации миграции. Экспериментально показано [10], что краудиионы могут двигаться в вольфраме с энергией активации 0.08 ± 0.02 эВ в диапазоне температур 21-80 К. Также экспериментально показано [11], что при индентировании металлических образцов краудиионы вносят заметный вклад в деформацию.

Заключение

Обнаружено аномальное деформационно-индуцированное растворение интерметаллидов Ni₃Al в матрице аустенитных сплавов Fe-Ni-Al при криогенных температурах (до 77 К) в процессе сдвига под высоким давлением, которое сменяется деформационно-индуцированным выделением интерметаллидов при повышении температуры деформации. Интенсификация процессов растворения интерметаллидов Ni₃Al в сплавов Fe-Ni-Al при криогенных температурах объяснена миграцией деформационно-индуцированных междоузельных атомов из частицы в матрицу в поле напряжения движущихся дислокаций. Расчет диффузионных процессов показал возможность осуществления низкотемпературной диффузии междоузельных атомов в конфигурациях краудиионов и гантельных пар при 77-173 К. Повышение температуры деформации до 423-573 К приводит к преобладанию конкурирующего процесса выделения интерметаллидов, усиленного генерацией точечных дефектов деформационного происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00908).

Литература

1. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Mater.* -2013. -Vol.61. -P. 782-817.
2. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: ПИО УрО РАН. -2013. -720 с.
3. Sagaradze V. V., Shabashov V. A., Kataeva N. V., Zavalishin V. A., Kozlov K. A., Kuznetsov A. R., Litvinov A. V., Pilyugin V. P. Deformation-induced dissolution of the intermetallics Ni₃Ti and Ni₃Al in austenitic steels at cryogenic temperatures // *Philosophical Magazine.* -2016. -Vol. 96. No. 17. -P.1724-1742.
4. Chen P.C. and Winchell P.G. Martensite lattice changes during tempering // *Met. Trans.* -1980. -Vol. 11A, No 8. -P. 1333-1339.
5. Gleiter H. Die Formänderung von Ausscheidungen durch Diffusion im Spannungsfeld von Versetzungen // *Acta Met.* -1968. – Vol.16. No 3. -P. 455-464.

6. Кузнецов А.Р., Сагарадзе В.В. О возможном механизме низкотемпературного деформационного растворения интерметаллидных фаз в Fe-Ni-Ti сплавах с ГЦК-решеткой // ФММ. -2002. -Т. 93, вып. 5. -С. 13-16.
7. Derlet P.M., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L.. Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals // Phys. Rev. -B 76. -2007. 054107. -P.1-22.
8. Iskandarov A.M., Medvedev N.N., Zakharov P.V., Dmitriev S.V. Crowdion mobility and self-focusing in 3D and 2D nickel // Computational Materials Science. -2009. -Vol.47. -P 429-438.
9. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Неверова Т.И., Барчук А.А.. Динамическое торможение краудийных комплексов // Письма о материалах. -2011. -№ 1. -С.102-106.
10. Михайловский И.М., Дранова Ж.И. Автоионно-микроскопическое исследование межузельной пластичности микрорешетчатого вольфрама // ЖЭТФ. -1972. -Т. 63. -С.567-572.
11. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках // ФТТ. -2008. -Т. 50, вып.12. -С. 2113-2142.

УДК 553.08

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-189-193

The Gas-dynamic Phenomena Coal Deposits in Mongolia

G. Shilagardi¹, P. Tuvshintur²

¹National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia, e-mail: gshilagardi@yahoo.com

²National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia, e-mail: tuvshintur@num.edu.mn

Abstract

In the natural metamorphic process, any carbonaceous substances show a complex chain of physical and chemical transformations, in which the most significant are the physical and chemical transformations in the CH and C-phases and the final physical structuring in carbon phase system. Essential to the process of metamorphism of coals is a transition from a relatively homogeneous CH-structure with a small proportion of the centers of the C-phase (size and concentration) through the stage of maximum heterogeneity (with commensurable concentration of CH and C-phase) to the C-phase of quasi-homogeneous with individual patches CH-phase (a high degree of metamorphism). The critical state of coal with a maximum heterogeneity of its microstructure (the presence of comparable amounts of CH and C-phase) correspond to logical and macroscopic inhomogeneity of the distribution of physical and chemical properties of coal sample of a given size, and qualitatively different states of hydrocarbon material corresponds to the fundamentally different the variance of physical and chemical properties of D(t), 0,085 (CH-) and 0,07 (C-) for homogeneous whereas 0.26 for heterogeneous. The efficiency of the method is tested on coal samples from several areas of Mongolia.

Keywords: gas-dynamic phenomena metamorphism, paramagnetism.

Газодинамическое явление в угольных месторождениях Монголии

Г. Шилагарди¹, П. Тувшинтур²

¹Монгольский Национальный университет, Улан-Батор, Монголия, e-mail: gshilagardi@yahoo.com

²Монгольский Национальный университет, Улан-Батор, Монголия, e-mail: tuvshintur@num.edu.mn

Аннотация

В процессе естественного метаморфизма любого природного углеродсодержащего вещества происходит сложная цепь физико-химических превращений, в числе которых наиболее значимыми являются физико-химические преобразования в СН- и С-фазах и окончательное физическое структурирование в системе углеродных фаз. Существенным для процесса метаморфизма ископаемых углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности (с соизмеримой концентрацией СН- и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными вкраплениями СН-фазы (высокая степень метаморфизма). Критическому состоянию угля с максимальной гетерогенностью его микроструктуры (наличию соизмеримых количеств С- и СН-фаз) закономерно соответствует и макроскопическая неоднородность распределения физико-химических свойств по пробе угля с заданными размерами, а качественно различным состояниям углеводородного вещества соответствует и принципиально различная величина дисперсии физико-химических свойств D(t), 0,085(СН-) и 0,07(С-) для гомогенного и 0,26 для гетерогенного состояния. Работоспособность метода проверена на образцах углей практически интересных некоторых месторождений Монголии.

Ключевые слова: Газодинамическое явление метаморфизм, парамагнетизм.

Основные направления современного использования ископаемых каменных углей всех степеней метаморфизма включают: энергетическое – производство электроэнергии и тепла, и технологическое – получение металлургического кокса, химического сырья, газификация и полукоксование углей. Используются каменные угли также при превращении их в жидкие продукты в качестве моторного, топочного топлива и сырья для химической промышленности [1].

Эффективность их применения во многом определяется качеством диагностики их физико-химических свойств на стадиях технологического процесса. Методы магниторезонансной спектроскопии являются доступными экспрессными методами их контроля [2]. Совершенствование экс-